

22 APR 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/037722 A1(51) 国際特許分類:  
C09K 3/14, B24B 37/00, H01L 21/304

C01F 17/00,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013754

(22) 国際出願日: 2003 年 10 月 28 日 (28.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2002-312869

2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002) JP

特願 2002-312860

2002 年 10 月 28 日 (28.10.2002) JP

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 太田 勇夫 (OTA, Isao) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 谷本 健二 (TANIMOTO, Kenji) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内 Toyama (JP). 高熊 紀之 (TAKAKUMA, Noriyuki) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡 婦中町 笹倉 6 3 5

[続葉有]

(54) Title: CERIUM OXIDE PARTICLES AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 酸化セリウム粒子及びその製造方法

(57) Abstract: A process for the production of cerium oxide particles by heating a cerium compound to raise the temperature of the compound from ordinary temperature to a temperature range of 400 to 1200°C, which comprises at least either the temperature-rise step of heating at a rate of temperature rise of 2 to 60 °C/h or the temperature-rise step of heating while feeding a moistened gas. According to the process, cerium oxide powder having a narrow diameter distribution of primary particles can be obtained. Further, when an aqueous cerium oxide slurry made by using the powder is used as an abrasive, high-quality polished surfaces can be attained without lowering the rate of polishing, which brings about an enhancement in the productivity of the polishing step and a lowering in the cost. The aqueous cerium oxide slurry is useful particularly as an abrasive for the fine polishing of substrates containing silica as the main component.

(57) 要約:

本発明の酸化セリウム粒子の製造方法は、セリウム化合物を常温から昇温して 400℃ないし1200℃の温度範囲まで加熱し酸化セリウム粒子を製造する方法であって、少なくとも2℃/時間ないし60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を含むか又は、昇温過程において、加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する。本発明の方法により一次粒子の粒子径分布が狭い酸化セリウム粉末を得ることができ、それから製造された水性酸化セリウムスラリーは、研磨剤として使用すると研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化を可能にする。本発明の水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板の最終仕上げ用研磨剤として特に有用である。



日産化学工業株式会社 富山研究開発センター内  
Toyama (JP).

(74) 代理人: 葛 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒  
101-0062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地  
新御茶ノ水アーバントリニティ5階 葛特許事務所  
内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,  
HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,  
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,  
SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

## 酸化セリウム粒子及びその製造方法

技術分野

本発明は、酸化セリウム粒子及びその製造方法に関するものである。

背景技術

セリウム化合物の水和物を 350℃以上、500℃以下の温度で焼成して得られた酸化セリウム化合物を粉碎処理し、600℃以上の温度で焼成して得られる酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤が、例えば、下記特許文献1の特許請求の範囲に開示されている。下記特許文献1の実施例1には、400℃で2時間焼成したものをボールミルで粉碎した後、800℃で2時間再焼成すると、一次粒子径が200nmで粒子径が揃っているものが得られると記載されている。〔特許文献1：特開平10-106990号公報（特許請求の範囲、実施例1）参照〕

一次粒子径分布の中央値が30nmないし250nmであり、粒子径分布の中央値が150nmないし600nmである酸化セリウム粒子を媒体に分散させたスラリーを含む酸化セリウム研磨剤が、例えば、下記特許文献2の特許請求の範囲に開示されている。下記特許文献2の実施例1には、炭酸セリウムを800℃で2時間焼成することにより、一次粒子径の分布の中央値が190nm、比表面積が10m<sup>2</sup>/gの酸化セリウムが得られると記載されている。また下記特許文献2の実施例2には、炭酸セリウムを700℃で2時間焼成することにより、一次粒子径の分布の中央値が50nm、比表面積が40m<sup>2</sup>/gの酸化セリウムが得られると記載されている。〔特許文献2：特開平10-152673号公報（特許請求の範囲、実施例1及び実施例2）参照〕

炭酸セリウムを相対湿度80%以上の高湿度下で、60℃ないし100℃の温度範囲にて加熱処理を行い、モノオキシ炭酸セリウムにした後焼成する、酸化第二セリウム（CeO<sub>2</sub>）の製造方法が、例えば、下記特許文献3の特許請求の範囲に開示されている。下記特許文献3の実施例1には、六角板状の炭酸セリウムを恒温恒湿器に入れ、85℃にて相対湿度95%で8時間加湿乾燥処理を行い、針状のモノオキシ炭酸セリウムCe<sub>2</sub>（CO<sub>3</sub>）<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>Oを得、これを400

℃で2時間焼成して比表面積が $153 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化セリウムが得られ、更に $800^\circ\text{C}$ で5時間再焼成するにより $15.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化セリウムが得られることが記載されている。また下記特許文献3の比較例2には、六角板状の炭酸セリウムをオートクレーブに入れ、 $120^\circ\text{C}$ で8時間水熱処理を行うと、六角板状と球状の塩基性炭酸セリウム $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が得られ、モノオキシ炭酸セリウムの生成量は全体の5%であり、これを $400^\circ\text{C}$ で2時間焼成して比表面積が $112 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化セリウムが得られ、更に $800^\circ\text{C}$ で5時間再焼成することにより $2.8 \text{ m}^2 / \text{g}$ の酸化セリウムが得られることが記載されている。

〔特許文献3：特開平7-81932号公報（特許請求の範囲、実施例1及び比較例2）参照〕

### 発明の開示

酸化セリウム粒子は、シリカを主成分とする基板の研磨剤として広く用いられているが、近年スクラッチなどの表面欠陥がない高品質の研磨面が得られる酸化セリウム研磨剤が強く求められている。また、酸化セリウム研磨剤を使用する際の生産性を落とさないために、研磨速度を維持することも求められている。このためには酸化セリウム粒子を、スクラッチ発生の原因となる巨大な一次粒子及び研磨速度低下の原因となる微細な一次粒子の数を極力減らした酸化セリウム粒子にしなければならない。即ち、酸化セリウム粒子の一次粒子径分布をより一層シャープに制御できる酸化セリウム粒子の製造方法が求められている。

本発明を完成させるにあたり、本発明者らは、酸化セリウムの一次粒子径の分布として、ガス吸着法（BET法）による比表面積から換算した粒子径（以後BET法換算粒子径と記す）の分布を調べ、均一な酸化セリウム粒子が得られているのかを判断した。

実生産にて原料のセリウム化合物を焼成する場合、一般的には原料を充填したセラミックス製容器（こう鉢）を容量 $0.5 \text{ m}^3$ 以上の電気炉又はガス焼成炉に仕込み、焼成を行っている。この際、可能な限り均一に焼成するため小さなこう鉢を使用するので、焼成炉に仕込むこう鉢の数は、数10個から数100個に及ぶことがある。また大型焼成炉になればなる程、炉内温度分布が大きくなり易い。このため、全てのこう鉢で均一な酸化セリウム粒子〔ここでは、同じBET法

換算粒子径を有する酸化セリウム粒子を意味する。〕を得ることは困難であり、これを解決した焼成条件を見出せば、焼成工程での歩留まりが向上し、低コスト化にもつながる。更に、この様にして得られた酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末は、一次粒子径分布が狭い。それ故、この酸化セリウム粉末から製造される水性酸化セリウムスラリーは、研磨剤として使用すると研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化を可能にする。

本発明者らは、酸化セリウムを得るためのセリウム化合物の焼成条件について鋭意検討した結果、室温から400℃ないし1200℃までの昇温段階で、昇温速度を60℃／時間以下とする段階を経ることにより、こう鉢内の酸化セリウム粉末の表層部と内部のBET換算粒子径の差が小さく、また複数のこう鉢から得られる酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の、次式I：

$$\left[ \left( \text{標準偏差} \right) / \left( \text{平均値} \right) \right] \times 100 \quad (I)$$

〔式中、(標準偏差)はBET法換算粒子径の標準偏差を表わし、そして(平均値)はBET法換算粒子径の平均値を表わす。〕にて計算した値が3ないし10以内であるなど、均一なBET法換算粒子径を有する酸化セリウム粉末が得られることを見出し、本発明を完成させた。

また、本発明者らは、炭酸セリウム水和物を焼成し、酸化セリウムを製造する工程で、炭酸セリウム水和物の脱水反応が起こる100℃以上の温度で200℃ないし350℃までの温度範囲にて、炭酸セリウム水和物を加湿下で焼成することにより、急激な脱水反応を抑制し、一次粒子径分布がシャープな酸化セリウムが得られることを見出した。

本発明の方法で得られた酸化セリウム粒子を含有する水性酸化セリウムスラリーは、研磨剤として使用すると、研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化が可能である。この焼成法は、焼成時に加湿したガスを供給できるキルン式焼成炉及び流動焼成炉などが特に有用である。

本請求項1の発明は、セリウム化合物を常温から昇温して400℃ないし1200℃の温度範囲まで加熱し酸化セリウム粒子を製造する方法であって、少なく

とも 2℃/時間ないし 60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を含む、酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 2 の発明は、前記の 2℃/時間ないし 60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階が、常温から昇温して 200℃ないし 350℃の温度範囲に達するまで続けられる第 1 の昇温段階である、請求項 1 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 3 の発明は、前記の第 1 の昇温段階の後、2℃/時間ないし 200℃/時間の昇温速度からなる第 2 の昇温段階にて 400℃ないし 1200℃の温度範囲まで加熱する、請求項 2 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 4 の発明は、400℃ないし 1200℃の温度範囲に達した後、その温度で 10 分ないし 240 時間保持する、請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 5 の発明は、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法に基づきセラミックス製容器内で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末であって、該容器内の該粉末の表層部と内部の酸化セリウム粒子の、BET 法による比表面積値から換算した BET 法換算粒子径の差が、該容器内の該粉末全体の酸化セリウム粒子の BET 法換算粒子径の平均値に対し 20%以内にある酸化セリウム粉末である。

本請求項 6 の発明は、請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法に基づき複数のセラミックス製容器内で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末であって、該容器内の酸化セリウム粒子において、BET 法による比表面積値から換算した BET 法換算粒子径の標準偏差と、BET 法換算粒子径の平均値とが、次式 I :

$$[(\text{標準偏差}) / (\text{平均値})] \times 100 \quad (I)$$

〔式中、(標準偏差)は BET 法換算粒子径の標準偏差を表わし、そして(平均値)は BET 法換算粒子径の平均値を表わす。〕にて計算した値で 3 ないし 1.0 の範囲にある酸化セリウム粉末である。

本請求項 7 の発明は、セリウム化合物を常温から昇温して 400℃ないし 1200℃の温度範囲まで加熱し酸化セリウム粒子を製造する方法であって、昇温過

程において、加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 8 の発明は、前記の加湿したガス中の水蒸気が次式II：

$$H_2O_g / (H_2O_g + \text{ガス}_g) \quad (II)$$

(式中、 $H_2O_g$  は水蒸気分圧を表わし、そして $\text{ガス}_g$  はガスの分圧を表わす。)にて計算した分圧比で 0.5 ないし 0.8 の値を有する請求項 7 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 9 の発明は、前記ガスが酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気である請求項 7 又は請求項 8 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 10 の発明は、前記の加湿したガスの供給が、100℃以上の温度にて開始され、200℃ないし350℃の温度範囲に達するまで続けられる請求項 7 ないし請求項 9 のいずれか 1 項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 11 の発明は、セリウム化合物が炭酸セリウム水和物である請求項 7 ないし請求項 10 のいずれか 1 項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法である。

本請求項 12 の発明は、請求項 7 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の方法に基づき雰囲気調整型焼成炉で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末であって、レーザー回折法により測定した該粉末の粒子径の値が次式III

$$: (D_{50} - D_{10}) / (D_{90} - D_{50}) \quad (III)$$

(式中、

$D_{10}$  は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の 10%であることを意味する粒子径を表わし、

$D_{50}$  は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の 50%であることを意味する粒子径を表わし、

$D_{90}$  は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の 90%であることを意味する粒子径を表わす。)にて計算した比の値で 0.1 ないし 0.3 となる酸化セリウム粉末である。

本請求項 13 の発明は、シリカを主成分とする基板の研磨に使用するための、請求項 1 ないし請求項 4 及び請求項 7 ないし請求項 11 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された酸化セリウム粒子を含む水性酸化セリウムスラリーである。

本請求項 1 4 の発明は、シリカを主成分とする基板の研磨が、水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離又はガラス製ハードディスク基板の研磨である請求項 1 3 に記載の水性酸化セリウムスラリーである。

本発明の酸化セリウム粒子から製造される水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイス、ガラス製ハードディスクの研磨剤として使用すると、高精度に平滑な研磨表面を効率的に得ることができるため、最終仕上げ用研磨剤として有用である。

本発明で得られる酸化セリウム粒子及び酸化セリウムスラリーは、工業製品として供給され得るアルミニウムディスクの上に設けられた Ni-P 等のメッキ層の表面、特に Ni が 90 質量%ないし 92 質量%及び P が 8 質量%ないし 10 質量%からなる組成の硬質 Ni-P メッキ層の表面；酸化アルミニウム層の表面あるいはアルミニウム、アルミニウム合金、アルマイトの表面；半導体デバイスの、窒化膜、炭化膜；半導体多層配線基板の配線金属等の研磨及び、磁気ヘッド等の最終仕上げ研磨にも使用することができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において常温とは通常、室温（20℃）である。焼成炉を放置すると、焼成炉内の温度は室温と等しくなる。焼成炉は、炉内温度が 20℃付近から昇温することが好ましいが、繰り返し焼成炉を使用する実操業では、炉内温度が 40℃ないし 50℃付近から昇温し、本発明を実施することも可能である。

本発明で用いるセリウム化合物は市販品を用いることができ、例えば、レーザー回折法で測定した平均粒子径が数  $\mu\text{m}$  ないし数 10  $\mu\text{m}$  である市販の六角板状の炭酸セリウム水和物  $[\text{Ce}_2(\text{CO})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad n=6 \text{ ないし } 10]$  を好ましく用いることができる。

本発明において最初の昇温（第 1 の昇温段階）を 2℃/時間ないし 60℃/時間の昇温速度で行う理由を以下に述べる。

炭酸セリウム水和物を 400℃ないし 1200℃で焼成する過程で、80℃ないし 100℃から脱水反応が徐々に始まり、また 100℃ないし 180℃から脱炭酸反応が始まる。脱炭酸反応と同時に酸化反応も起こり、前記の脱水反応、脱



炭酸反応及び酸化反応の結果、炭酸セリウム水和物は酸化セリウムになる。このため常温からの昇温速度が非常に速い場合、炭酸セリウム水和物の脱水反応が完全に終了しないうちに脱炭酸反応及び酸化反応が起こり始め、反応系内には原料である炭酸セリウム水和物  $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} \quad n=6 \text{ ないし } 10]$  に加え、無水炭酸セリウム  $[\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3]$ 、オキシ炭酸セリウム  $[\text{Ce}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2]$  及び酸化セリウム  $(\text{CeO}_2)$  の合計 4 成分が混在することになる。特に炭酸セリウム水和物が 400 ないし 1200℃ の焼成時まで残存すると、局所的に脱水反応、脱炭酸反応及び酸化反応が急激に起こり、酸化セリウムの一次粒子径の異常成長を引き起こす原因になり、一次粒子径が不均一な酸化セリウムが得られる。そのため特に、常温から 200℃ ないし 350℃ までは徐々に昇温することにより、炭酸セリウム水和物の脱水反応を完全に終了させ、350℃ 以上で炭酸セリウム水和物が残存しないようにすることが必要である。

前述の場合、徐々に昇温することは望ましいが、但し、昇温速度が 2℃/時間より遅いと、昇温時間が余りにかかりすぎ実用的ではない。そのため実用的には、2℃/時間ないし 60℃/時間、とりわけ 10℃/時間ないし 30℃/時間の昇温速度がより好ましいと言える。

第 1 の昇温段階にて 200℃ ないし 350℃ の温度範囲に達した後、第 2 の昇温段階に入る。第 1 の昇温段階にて達した温度で 1 時間ないし 100 時間保持した後、第 2 の昇温段階を行ってもよいし、又は、第 1 の昇温段階にて達した温度から、連続的に第 2 の昇温段階に移ってもよい。

第 1 の昇温段階の後、昇温速度 2℃/時間ないし 200℃/時間で第 2 の昇温段階を行い、400℃ ないし 1200℃ の範囲まで加熱することが好ましい。第 2 の昇温段階は、第 1 の昇温段階に比べて、同一又はより高い昇温速度にて行うとよい。具体的には例えば、第 1 の昇温段階の昇温速度が 30℃/時間であれば、第 2 の昇温段階の昇温速度は 40℃/時間とすることができる。第 2 の昇温段階の昇温速度は 2℃/時間ないし 200℃/時間、好ましくは 30℃/時間ないし 150℃/時間である。

第 2 の昇温段階では 400℃ ないし 1200℃ の温度範囲、通常 600℃ ないし 1100℃ の温度範囲に達するまでセリウム化合物を加熱することにより、目

的とする本発明の酸化セリウム粒子を得ることができる。

400℃ないし1200℃で焼成する際の保持時間は、例えば10分ないし240時間とするとよい。前記保持時間は240時間を越えても差し支えないが、徐々に昇温することで、最高温度での保持時間が60時間以内で酸化セリウムの粒子成長がほぼ終了するため、保持時間が240時間を越えても、その効果は小さいと考えられる。

本発明では、上記のセリウム化合物をセラミック製容器（例えば、こう鉢）に入れ、焼成炉で焼成を行う。本発明に用いる焼成炉は、バッチ式や連続式の電気炉やガス焼成炉であってよい。

セラミックス製容器（こう鉢）の材質は、アルミナ質、ムライト質、ムライト・コーディライト質、コーディライト質等が挙げられる。

本発明の製造方法に基づきセラミックス製容器（こう鉢）中で製造された酸化セリウム粉末は、該容器内の該粉末の表層部と内部の酸化セリウム粒子の、BET法による比表面積値から換算したBET法換算粒子径の差が、該容器内の該粉末全体の酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の平均値に対し20%以内にあることが好ましい。

セラミックス製容器（こう鉢）内に存在する酸化セリウム粉末において、酸化セリウム粉末の表層部とは、該粉末の空気に接している表面から底部までの深さ方向を基準にして、その深さに対して表面から1/5ないし1/4の深さまでに存在する酸化セリウム粉末の部分を目指す。

BET法換算粒子径の差がBET法換算粒子径の平均値の20%を越える場合は、酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の分布が広くなり過ぎるため好ましくない。

上記方法に基づき複数のセラミックス製容器（こう鉢）内で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末は、BET法による比表面積値から換算したBET法換算粒子径の標準偏差と、BET法換算粒子径の平均値とが、次式I：

$$[(\text{標準偏差}) / (\text{平均値})] \times 100 \quad (I)$$

〔式中、（標準偏差）はBET法換算粒子径の標準偏差を表わし、そして（平均値）はBET法換算粒子径の平均値を表わす。〕にて計算した値で3ないし10

の範囲にある酸化セリウム粉末であることが好ましい。

前記式 I にて計算した値が 10 を越えると、酸化セリウム粒子の B E T 法換算粒子径の分布が広くなり過ぎるため好ましくない。また、酸化セリウム粒子の B E T 法換算粒子径の測定精度を考慮すると、複数のこう鉢から得られた酸化セリウム粒子において、前記式 I にて計算した 3 未満の値は非現実的な値であると考えられる。

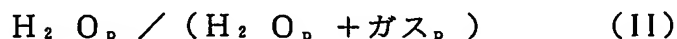
上記焼成によって得られる酸化セリウム粒子において、B E T 法による比表面積値から換算した粒子径は 10 nm ないし 500 nm であり、走査型電子顕微鏡の観察による一次粒子径は 5 nm ないし 800 nm である。

セリウム化合物を常温から昇温して 400℃ ないし 1200℃ の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する際に、昇温過程で加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由してもよい。

昇温過程で加湿したガスを使用する理由を以下に説明する。

前述のように、炭酸セリウム水和物を 400℃ ないし 1200℃ で焼成する過程で、脱水反応は 80℃ ないし 100℃ から徐々に始まり、100℃ を越えると脱水反応は速くなり、200℃ ないし 350℃ の間で終了する。また脱炭酸反応は 100℃ ないし 180℃ から始まり、脱炭酸反応と同時に酸化反応も起こる。前記の脱水反応、脱炭酸反応及び酸化反応の結果、炭酸セリウム水和物は酸化セリウムになる。この脱炭酸反応及び酸化反応は 250℃ ないし 350℃ の間ではば終了する。このため 100℃ 以上 200℃ ないし 350℃ の間で、焼成雰囲気中の水蒸気分圧が低いと、炭酸セリウム水和物の急激な脱水が起こり、同時に急激な脱炭酸及び酸化反応も起こる。このため酸化セリウムの一次粒子の異常成長（一次粒子径の異常増加）を引き起こす原因になる。

そこで、昇温過程（例えば 100℃ 以上 200℃ ないし 350℃ の間の温度）において、次式 II：



（式中、 $H_2O_g$  は水蒸気分圧を表わし、そして  $\text{ガス}_g$  はガスの分圧を表わす。）にて計算した分圧比で 0.5 ないし 0.8 の値を有する加湿ガスを供給することにより、炭酸セリウム水和物の脱水反応速度を緩和させることが好ましい。

即ち、加湿したガスは、100℃以上の温度で供給を開始し、200℃ないし350℃の温度範囲に達するまで供給を続けることが好ましい。

上記加湿したガスとしては、例えば酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気が挙げられるが、空気は取り扱い易く且つ安価であり、最も好ましい。これらガスの流速は炭酸セリウム水和物100g当り0.1リットル/分ないし100リットル/分が好ましい。

しかしながら、焼成の際、室温から100℃未満の温度範囲にて、飽和水蒸気圧より高い分圧の水蒸気を含んだガス（加湿したガス）を供給すると、加湿したガス中の水蒸気が焼成雰囲気内にて結露する恐れがある。この現象が起こると、例えば原料粉を連続的に供給する連続式キルン焼成炉を使用する場合、原料粉と結露した水が混ざり、湿ったケーキ状に固化し、原料粉が焼成炉内を移動できなくなり、炉が閉塞する可能性がある。また流動焼成炉を使用する場合でも、固化した湿ったケーキがガスの噴出し孔を詰まらせ、流動焼成することができなくなる可能性がある。それ故、100℃未満の温度域では、焼成は、加湿していないガス流下（例えば、湿度調節されていない空気流下）で行うか、又は自然対流下で行うとよい。

また350℃を越える温度では、炭酸セリウム水和物の脱水反応が終了しているため、加湿したガスを供給しても効果がない。従って、加湿したガスの供給は200ないし350℃の温度に達した後停止し、その後は加湿していないガス流下（例えば、湿度調節されてない空気流下）で焼成するか、又は自然対流下で焼成することが好ましい。

加湿したガスを使用する場合において、室温から400℃ないし1200℃までの昇温速度は、この分野において通常用いられる昇温速度であってよく、実用的には10℃/時間ないし120℃/時間の昇温速度が好ましい。

加湿したガスを使用する場合において、400℃ないし1200℃焼成での保持時間は通常10分ないし240時間である。前記保持時間が240時間を越えても差し支えないが、焼成時に徐々に昇温することで、最高温度での保持時間が60時間以内で酸化セリウムの粒子成長がほぼ終了しているため、保持時間が240時間を越えても効果は小さいと考えられる。

本発明で用いる焼成炉は、昇温途中で加湿したガスを供給することができるキルン式連続炉や流動焼成炉などの雰囲気調整型焼成炉が好ましい。

加湿したガスを用いて得られた本発明の酸化セリウム粉末は、該粉末のレーザー回折法による測定粒子径の値が次式(III)：

$$(D_{50} - D_{10}) / (D_{90} - D_{50}) \quad (III)$$

(式中、

$D_{10}$ は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の10%であることを意味する粒子径を表わし、

$D_{50}$ は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の50%であることを意味する粒子径を表わし、

$D_{90}$ は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の90%であることを意味する粒子径を表わす。)にて計算した比の値で0.1ないし0.3となる酸化セリウム粉末である。前記比の値が0.3を越える場合は、粗大粒子の割合が多い粒子径分布となり、研磨剤として使用する際に研磨面にスクラッチが多く発生する恐れがある。また、前記比の値が0.1未満では、微小粒子の割合が多い粒子径分布となり、研磨剤とした際に研磨速度が遅くなる恐れがある。

本発明の方法で製造した酸化セリウム粒子を適する水性媒体に分散することによって、本発明の水性酸化セリウムスラリーを製造することができる。この分散はボールミル、サンドグラインダー、アトライター等の慣用の湿式粉碎装置を用いて行うことができる。

本発明の水性酸化セリウムスラリーは、レーザー回折法で測定された酸化セリウム粒子の平均粒子径が50nmないし600nmの範囲にある。この水性酸化セリウムスラリーは、酸化セリウム10質量%ないし60質量%を含有するpH3ないし11の水性媒体中で、本発明の酸化セリウム粉末を1時間ないし72時間にわたり湿式粉碎することにより得ることができる。

本発明の水性酸化セリウムスラリーは、酸性物質の添加によりpH1ないし6に調整することができる。前記酸性物質としては、硝酸、塩酸、酢酸等が挙げられる。また、本発明の水性酸化セリウムスラリーは、塩基性物質の添加によりpH8ないし13に調整することができる。前記塩基性物質としては、水酸化ナト

リウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムの他にエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、及びアンモニア等が挙げられる。

本発明の水性酸化セリウムスラリーには、所望により、種々の添加剤、例えば、水溶性高分子、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤等を添加することができる。具体的には例えば、ポリビニルアルコール、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩等の水溶性高分子類；オレイン酸アンモニウム、ラウリル酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の陰イオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタアンモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノステアレート等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。これらは、酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01重量部ないし300重量部の割合で添加することができる。

本発明の水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板の研磨に特に好ましく使用することができる。シリカを主成分とする基板の研磨とは、前記基板自体の研磨に加えて、前記基板上に形成した各種の膜（機能性膜）の研磨をも意味する。この研磨としては、具体的には例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板の研磨が挙げられる。

以下、本発明を実施例（測定例、比較例及び試験例を含む。）により更に具体的に説明するが、これによって本発明の範囲が限定されるものではない。

#### <実施例>

本発明において採用した分析法は下記の通りである。

##### （１）pH測定

pH計〔（株）東亜電波工業製HM－30S〕を用いて測定した。

##### （２）電気伝導度の測定

電気伝導度計〔（株）東亜電波工業製CM－30G〕を用いて測定した。

(3) レーザー回折法による平均粒子径の測定

レーザー回折法粒子径測定装置 M A S T E R S I Z E R 2 0 0 0 (M A L V E R N 社製) を用いて平均粒子径を測定した。

(4) B E T 法 (ガス吸着法) による比表面積値から換算した粒子径 (B E T 法換算粒子径)

予め所定の条件で乾燥した試料を窒素吸着法比表面積計 (Q U N T A C H R O M E 社製の M O N O S O R B M S - 1 6 型) を用いて比表面積の値を測定し、その測定値から B E T 法換算粒子径を計算した。

(5) 走査型電子顕微鏡による炭酸セリウム水和物及び酸化セリウムの一次粒子径の観察

試料を走査型電子顕微鏡 [(株) 日本電子 (株) 製、F E - S E M S - 4 1 0 0] にて、その観察試料の電子顕微鏡写真を撮影して一次粒子径を観察した。

(6) 粉末 X 線回折の測定

粉末 X 線回折装置 [(理学電機 (株) 製) を用いて、焼成して得られた化合物を同定した。また酸化セリウムの  $h k l$  (1 1 1) ピークの半値幅を測定し、デバイ・シュラー法により X 線結晶子径を求めた。

(7) 小粒子量の測定方法

純水で固形分 1 7 質量%に希釈した粉碎スラリー 3 7 g を 5 0 m L の遠心管に仕込み 3 0 0 0 r p m ( $G = 1 0 0 0$ ) で 1 0 分間遠心分離した後、上澄み液を 2 2 . 5 g 採取し、1 1 0 °C で乾燥して得られた粉末の質量を遠心前のスラリー中の固形分の質量で割り、小粒子量を求めた。この小粒子は、透過型電子顕微鏡による観察の結果、3 0 n m より小さい粒子であることが判った。

(8) 大粒子の B E T 法換算粒子径の測定及び透過型電子顕微鏡観察

純水で固形分 1 5 質量%に希釈した粉碎スラリー 1 1 5 g を 1 0 0 m L のガラス製沈降管に仕込み、1 日後、底部から 2 m L のスラリーを回収した。回収したスラリーを所定の条件で乾燥した後、(4) と同様に比表面積値を測定し、B E T 法換算粒子径を求めた。またスラリーを乾燥し、粒子の一次粒子径を走査型電子顕微鏡で観察した。

(9) 0 . 2  $\mu$  m 以上の残留パーティクル数の測定

研磨試験したウェハーを洗浄後、パーティクル測定装置 *Surfscan 6420* (*Tencor* 社製) を用いてウェハー 1 枚当りの面上に残留する  $0.2\mu\text{m}$  以上のパーティクル数及びスクラッチ数を測定した。

#### (10) 研磨試験後の残存酸化膜厚さの測定

研磨したウェハーの残存酸化膜厚さを酸化膜厚計 *NANOSPEC AFT 5100* (*NANOSPEC* 社製) で測定し、初期酸化膜厚さ ( $10000\text{\AA}$ ) から研磨速度を計算した。

#### (研磨用組成物の調整)

#### 実施例 1

走査型電子顕微鏡による観察にて  $2\mu\text{m}$  ないし  $10\mu\text{m}$  の板状粒子を有し、レーザー回折法による平均粒子径が  $38\mu\text{m}$  の炭酸セリウム水和物 ( $\text{CeO}_2$  に換算して 50 質量% 含有していた。)  $20\text{g}$  を磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、 $30^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で室温から  $350^\circ\text{C}$  に昇温し、 $350^\circ\text{C}$  で 10 分間保持した後、ルツボを電気炉から取り出し、粉末 (A-1)  $10.2\text{g}$  を得た。粉末 (A-1) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークにおいて、酸化セリウムの特性ピークと一致するピークが認められ、また X 線結晶子径は  $9.6\text{nm}$  であった。この粉末 (A-1) の比表面積は  $163\text{m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は  $5.1\text{nm}$  であった。

ルツボに炭酸セリウム水和物  $20\text{g}$  を仕込み、同様に  $30^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で室温から  $350^\circ\text{C}$  に昇温し、 $350^\circ\text{C}$  で 10 分間保持した後、 $120^\circ\text{C}$ /時間の昇温速度で  $770^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $770^\circ\text{C}$  で 15 時間保持した後、室温まで冷却し、粉末 (B-1)  $10\text{g}$  を得た。粉末 (B-1) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークから酸化セリウムであることが判り、また X 線結晶子径は  $25.8\text{nm}$  であった。

粉末 (B-1) において、ルツボの表層部にあるものとルツボの内部にあるものとで、比表面積及び BET 法換算粒子径が異なった。ルツボの表層部のものの比表面積は  $14.4\text{m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は  $58.0\text{nm}$  であり、ルツボの内部のものの比表面積は  $16.7\text{m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は  $50.0\text{nm}$  であった。



粉末（B-1）において、ルツボの表層部のものとルツボの内部のもののBET法換算粒子径の平均値は54.0 nmであり、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものととのBET法換算粒子径の差（8.0 nm）は、BET法換算粒子径の平均値（54.0 nm）に対する比率で15%となり、BET換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られたのが判る。

### 実施例 2

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$  に換算して 50 質量% を含有していた。）20 g を磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、60℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 10 分間保持した後、ルツボを電気炉から取り出し、粉末（A-2）11.6 g を得た。粉末（A-2）を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークから、オキシ炭酸セリウムと酸化セリウムの混合物であることが判った。

ルツボに炭酸セリウム水和物 20 g を仕込み、同様に 60℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 10 分間保持した後、120℃/時間の昇温速度で 770℃ まで昇温し、770℃ で 15 時間保持した後、室温まで冷却し、粉末（B-2）10 g を得た。粉末（B-2）を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークから酸化セリウムであることが判った。

粉末（B-2）において、ルツボの表層部にあるものとルツボの内部にあるものとで、比表面積及び BET 法換算粒子径が異なった。ルツボの表層部のものの比表面積は  $12.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は 68.0 nm であり、ルツボの内部のものの比表面積は  $14.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は 56.0 nm であった。

粉末（B-2）において、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものの BET 法換算粒子径の平均値は 62.0 nm であり、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものととの BET 法換算粒子径の差（12.0 nm）は、BET 法換算粒子径の平均値（62.0 nm）に対する比率で 19% となり、BET 換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られたのが判る。

### 実施例 3

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$  に換算して 50 質量% を含有し

ていた。) 各 20 g を 3 個の磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、30℃/時間の昇温速度で室温から 350℃に昇温した後、120℃/時間の昇温速度で 770℃まで昇温し、770℃で 15 時間保持した後、室温まで冷却し、粉末(B-3-1)、粉末(B-3-2)及び粉末(B-3-3)各 8.6 g を得た。この 3 種の粉末を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークから、それぞれ酸化セリウムであることが判った。

粉末(B-3-1)、粉末(B-3-2)及び粉末(B-3-3)のそれぞれにおいて、ルツボの表層部にあるものとルツボの内部にあるものとで、比表面積及び BET 法換算粒子径が異なった。ルツボの表層部のものの比表面積は 14.7 m<sup>2</sup>/g (B-3-1)、14.1 m<sup>2</sup>/g (B-3-2) 及び 13.8 m<sup>2</sup>/g (B-3-3)、BET 法換算粒子径は 57.0 nm (B-3-1)、59.0 nm (B-3-2) 及び 61.0 nm (B-3-3) であった。ルツボの内部のものの比表面積は 16.8 m<sup>2</sup>/g (B-3-1)、16.3 m<sup>2</sup>/g (B-3-2) 及び 16.5 m<sup>2</sup>/g (B-3-3)、BET 法換算粒子径は 50.0 nm (B-3-1)、51.0 nm (B-3-2) 及び 51.0 nm (B-3-3) であった。

粉末(B-3-1)、粉末(B-3-2)及び粉末(B-3-3)において、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものの BET 法換算粒子径の平均値はそれぞれ 53.5 nm (B-3-1)、55.0 nm (B-3-2) 及び 56.0 nm (B-3-3) であり、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものととの BET 法換算粒子径の差〔7.0 nm (B-3-1)、8.0 nm (B-3-2) 及び 10.0 nm (B-3-1)〕は、BET 法換算粒子径の平均値〔53.5 nm (B-3-1)、55.0 nm (B-3-2) 及び 56.0 nm (B-3-3)〕に対する比率でそれぞれ 13%、15% 及び 18% であった。

粉末(B-3-1)、粉末(B-3-2)及び粉末(B-3-3)において、それぞれの表層部と内部の合計 6 箇所における BET 法換算粒子径の平均値は 54.6 nm、標準偏差は 4.0 nm であり、前記式 I にて計算した値は 7 となり、BET 換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られたのが判る。

#### 比較例 1

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 ( $\text{CeO}_2$  に換算して 50 質量% を含有していた。) 20 g を磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、120℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 10 分間保持した後、ルツボを電気炉から取り出し、粉末 (C-1) 12.4 g を得た。粉末 (C-1) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、オキシ炭酸セリウムと酸化セリウムに加え、微量の炭酸セリウム水和物が検出された。

ルツボに炭酸セリウム水和物 20 g を仕込み、同様に 120℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 10 分間保持した後、120℃/時間の昇温速度で 770℃ まで昇温し、770℃ で 15 時間保持した後、室温まで冷却し、粉末 (D-1) 10 g を得た。粉末 (D-1) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークから、酸化セリウムであることが判った。

粉末 (D-1) において、ルツボの表層部にあるものとルツボの内部にあるものとで、比表面積及び BET 法換算粒子径が異なった。ルツボの表層部のものの比表面積は  $7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は 111.0 nm であり、ルツボの内部のものの比表面積は  $13.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は 61.0 nm であった。

粉末 (D-1) において、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものの BET 法換算粒子径の平均値は 86.0 nm であり、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものと BET 法換算粒子径の差 (50.0 nm) は、BET 法換算粒子径の平均値 (86.0 nm) に対する比率で 58% となり、BET 換算粒子径の分布がブロードな酸化セリウム粉末が得られたのが判る。

## 比較例 2

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 ( $\text{CeO}_2$  に換算して 50 質量% を含有していた。) 20 g を磁製ルツボに仕込み、蓋をした後、電気炉に仕込み、480℃/時間の昇温速度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 10 分間保持した後、ルツボを電気炉から取り出し、粉末 (C-2) 14.6 g を得た。粉末 (C-2) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、炭酸セリウム水和物とオキシ炭酸セリウムと酸化セリウムの混合物であることが判った。

ルツボに炭酸セリウム水和物 20 g を仕込み、同様に 480℃/時間の昇温速

度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 10 分間保持した後、120℃ / 時間の昇温速度で 770℃ まで昇温し、770℃ で 15 時間保持した後、室温まで冷却し、粉末 (D-2) 5 g を得た。粉末 (D-2) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークから、酸化セリウムであることが判った。

粉末 (D-2) において、ルツボの表層部にあるものとルツボの内部にあるものとで、比表面積及び BET 法換算粒子径が異なった。ルツボの表層部のものの比表面積は  $5.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、BET 法換算粒子径は  $154.0 \text{ nm}$  であり、ルツボの内部のものの比表面積は  $11.4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、BET 法換算粒子径は  $73.0 \text{ nm}$  であった。

粉末 (D-2) において、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものの BET 法換算粒子径の平均値は  $113.5 \text{ nm}$  であり、ルツボの表層部のものとルツボの内部のものと BET 法換算粒子径の差 ( $81.0 \text{ nm}$ ) は、BET 法換算粒子径の平均値 ( $113.5 \text{ nm}$ ) に対する比率で 71% となり、BET 換算粒子径の分布がブロードな酸化セリウム粉末が得られたのが判る。

#### 実施例 4

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物を縦 280 mm × 横 237 mm × 深さ 97 mm のアルミナ質容器 24 個に各 3 kg 充填し、 $0.5 \text{ m}^3$  電気炉に仕込んだ後、60℃ / 時間の昇温速度で室温から 350℃ に昇温し、350℃ で 5 時間保持した。次いで 120℃ / 時間の昇温速度で 764℃ まで昇温し、764℃ で 15 時間保持した。24 個のアルミナ質容器から各 1.5 kg の粉末が得られ、粉末 X 線回折装置で測定したところ、いずれも酸化セリウムであることが判った。24 個のアルミナ質容器から各 1 サンプル採取した合計 24 サンプルの酸化セリウムの BET 法換算粒子径を測定したところ、平均値は  $57.8 \text{ nm}$ 、標準偏差は  $4.6 \text{ nm}$  であり、前記式 I にて計算した値は 8 で、BET 換算粒子径の分布がシャープな酸化セリウム粉末が得られたことが判る。この酸化セリウム粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、20 nm ないし 40 nm の一次粒子径を有する凝集粒子であることが判った。

ポリエチレンを内張りした半径 15 cm × 長さ 73 cm の SUS 製容器に 1 mm φ の部分安定化ジルコニアビーズ 135 kg を仕込み、更に、得られた酸化セ

リウム粉末 13.5 kg、純水 27 kg 及び 10 質量%硝酸 186 g を仕込み、35 rpm で 6 時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 質量%、pH 5.3、電気伝導度  $47 \mu\text{m}/\text{S}$  の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを  $300^\circ\text{C}$  で乾燥した粉末の BET 法換算粒子径は  $37 \text{ nm}$  であり、またレーザー回折法による平均粒子径は  $175 \text{ nm}$  であった。このスラリーにおける  $30 \text{ nm}$  より小さい小粒子の比率は 12.6 質量%で、大粒子の BET 換算粒子径は  $45.7 \text{ nm}$  であった。

### 比較例 3

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物を縦  $280 \text{ mm}$  × 横  $237 \text{ mm}$  × 深さ  $97 \text{ mm}$  のアルミナ質容器 63 個に各 3 kg 充填し、 $2 \text{ m}^3$  ガス焼成炉に仕込んだ後、 $120^\circ\text{C}/\text{時間}$  の昇温速度で室温から  $350^\circ\text{C}$  に昇温し、 $350^\circ\text{C}$  で 5 時間保持した。次いで  $120^\circ\text{C}/\text{時間}$  の昇温速度で  $750^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $750^\circ\text{C}$  で 15 時間保持した。63 個のアルミナ質容器から各 1.5 kg の粉末が得られ、粉末 X 線回折装置で測定したところ、いずれも酸化セリウムであることが判った。63 個のアルミナ質容器から各 1 サンプル採取した合計 63 サンプルの酸化セリウムの BET 法換算粒子径を測定したところ、平均値は  $58.5 \text{ nm}$ 、標準偏差は  $14.0 \text{ nm}$  であり、前記式 I にて計算した値は 24 で、BET 換算粒子径の分布がブロードな酸化セリウム粉末が得られたことが判る。この酸化セリウム粉末を走査型電子顕微鏡で観察したところ、 $20 \text{ nm}$  ないし  $40 \text{ nm}$  の一次粒子径を有する凝集粒子に加えて、板状炭酸セリウム粒子の形骸粒子及び  $400 \text{ nm}$  ないし  $500 \text{ nm}$  の一次粒子も観察された。

ポリエチレンを内張りした半径  $15 \text{ cm}$  × 長さ  $73 \text{ cm}$  の SUS 製容器に  $1 \text{ m}$  の部分安定化ジルコニアビーズ 135 kg を仕込み、更に、得られた酸化セリウム粉末 13.5 kg、純水 27 kg 及び 10 質量%硝酸 186 g を仕込み、35 rpm で 6 時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズを分離した後、固形分濃度 20 質量%、pH 4.5 及び電気伝導度  $82 \mu\text{m}/\text{S}$  の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを  $300^\circ\text{C}$  で乾燥した粉末の BET 法換算粒子径は  $40 \text{ nm}$  であり、またレーザー回折法による平均粒子径は  $185 \text{ nm}$  であった。このスラリーにおける  $30 \text{ nm}$  より小さい小粒子の比率は 13.9 質量%

で、大粒子のBET換算粒子径は44.8nmであった。このスラリーの酸化セリウム粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、実施例3の酸化セリウム粉末では認められなかった1μm以上の粗大粒子が観察された。

#### 実施例5

走査型電子顕微鏡による観察で2μmないし10μmの板状粒子を有し、レーザー回折法で測定した平均粒子径が38μmの炭酸セリウム水和物(CeO<sub>2</sub>に換算して50質量%を含有する。)5gを30mmφ×600mmのパイレックスガラス焼成管に仕込み、60℃/時間の昇温速度で室温から210℃に昇温した。この際、100℃までの焼成では0.9リットル/分の乾燥した空気を導入し、100℃を越える焼成からは、0.9リットル/分の空気を93℃の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比0.7の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入した。210℃に達した後、直ぐに加湿したガスを止め、得られた粉末(A-5)を冷却し、パイレックスガラス焼成管から取り出した。

粉末(A-5)を粉末X線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウムの特性ピークと一致し、hkl(111)ピークから測定したX線結晶子径は17.5nmであった。また粉末(A-5)の比表面積は146m<sup>2</sup>/g、BET法換算粒子径は5.7nmであった。

上記の炭酸セリウム水和物(CeO<sub>2</sub>に換算して50質量%を含有する。)5gを同様に30mmφ×600mmのパイレックスガラス焼成管に仕込み、60℃/時間の昇温速度で室温から210℃に昇温した。この際、100℃までの焼成では0.9リットル/分の乾燥した空気を導入し、100℃を越える焼成からは、0.9リットル/分の空気を93℃の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比0.7の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入した。210℃に達した後、直ぐに加湿したガスを止め、その後は120℃/時間の昇温速度で350℃に昇温し、350℃で5時間保持した後、770℃まで昇温し、770℃で15時間保持した後、室温まで冷却し、粉末(B-5)2.5gを得た。

粉末(B-5)を粉末X線回折装置で測定したところ、酸化セリウムであるこ

とが判り、 $h k l (1 1 1)$  ピークから測定したX線結晶子径は  $25.7 \text{ nm}$  であった。また粉末 (B-5) の比表面積は  $15.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、BET法換算粒子径は  $55 \text{ nm}$  であり、走査型電子顕微鏡による観察で一次粒子径は  $20$  ないし  $40 \text{ nm}$  であることが判った。

#### 実施例 6

実施例 5 と同じ炭酸セリウム水和物 ( $\text{CeO}_2$  に換算して  $50$  質量%を含有する。)  $5 \text{ g}$  を  $30 \text{ mm} \phi \times 600 \text{ mm}$  のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 $30^\circ\text{C}$  / 時間の昇温速度で室温から  $210^\circ\text{C}$  に昇温した。この際、 $100^\circ\text{C}$  までの焼成では  $0.9$  リットル / 分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$  を越える焼成からは、 $0.9$  リットル / 分の空気を  $93^\circ\text{C}$  の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比  $0.7$  の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入した。 $210^\circ\text{C}$  に達した後、加湿したガスを乾燥空気に切り替え、 $60^\circ\text{C}$  / 時間で  $350^\circ\text{C}$  まで昇温した後、更に  $120^\circ\text{C}$  / 時間の昇温速度で  $770^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $770^\circ\text{C}$  で  $15$  時間保持した後、室温まで冷却し、粉末 (B-6)  $2.5 \text{ g}$  を得た。

粉末 (B-6) を、粉末X線回折装置で測定したところ酸化セリウムであることが判り、 $h k l (1 1 1)$  面でのX線結晶子径は  $28.5 \text{ nm}$  であった。また粉末 (B-6) の比表面積は  $13.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、BET法換算粒子径は  $64 \text{ nm}$  であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末 (B-6) の一次粒子径は  $20$  ないし  $40 \text{ nm}$  であることが判った。

#### 実施例 7

実施例 5 と同じ炭酸セリウム水和物 ( $\text{CeO}_2$  に換算して  $50$  質量%を含有する。)  $5 \text{ g}$  を  $30 \text{ mm} \phi \times 600 \text{ mm}$  のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 $30^\circ\text{C}$  / 時間の昇温速度で室温から  $210^\circ\text{C}$  に昇温した。この際、 $100^\circ\text{C}$  までの焼成では  $0.9$  リットル / 分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$  を越える焼成からは、 $0.9$  リットル / 分の空気を  $80^\circ\text{C}$  の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比  $0.55$  の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入した。 $210^\circ\text{C}$  に達した後、加湿したガスを止め、この温度にて保持することなく冷却し、得られた粉末 (A-7) をパイレックスガラ

ス焼成管から取り出した。

粉末（A-7）を粉末X線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウムの特性ピークと一致し、 $hkl(111)$ 面でのX線結晶子径は $14.9\text{ nm}$ であった。また粉末（A-7）の比表面積は $167\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は $5.0\text{ nm}$ であった。

上記の炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$ に換算して50質量％を含有する。）5gを同様に $30\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$ のバイレックスガラス焼成管に仕込み、 $30^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から $210^\circ\text{C}$ に昇温した。この際、 $100^\circ\text{C}$ までの焼成では $0.9\text{ リットル}/\text{分}$ の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$ を越える焼成からは、 $0.9\text{ リットル}/\text{分}$ の空気を $80^\circ\text{C}$ の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比0.55の加湿した混合ガスをバイレックスガラス焼成管に導入した。 $210^\circ\text{C}$ に達した後、加湿したガスを止め、その後は $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で $350^\circ\text{C}$ に昇温し、 $350^\circ\text{C}$ で5時間保持した後、 $770^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $770^\circ\text{C}$ で15時間保持した後、室温まで冷却し、粉末（B-7）2.5gを得た。

粉末（B-7）を粉末X線回折装置で測定したところ、酸化セリウムであることが判り、 $hkl(111)$ 面でのX線結晶子径は $27.7\text{ nm}$ であった。また粉末（B-7）の比表面積は $14.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は $59\text{ nm}$ であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末（B-7）の一次粒子径は20ないし $40\text{ nm}$ であることが判った。

#### 実施例 8

実施例5と同じ炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$ に換算して50質量％を含有する。）5gを $30\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$ のバイレックスガラス焼成管に仕込み、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から $350^\circ\text{C}$ に昇温した。この際、 $100^\circ\text{C}$ までの焼成では $0.9\text{ リットル}/\text{分}$ の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$ を越える焼成からは、 $0.9\text{ リットル}/\text{分}$ の空気を $93^\circ\text{C}$ の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比0.7の加湿した混合ガスをバイレックスガラス焼成管に導入した。 $350^\circ\text{C}$ に達した後、加湿したガスの導入を止め、この温度にて保持することなく冷却し、得られた粉末（A-8）をバイレックス



ガラス焼成管から取り出した。

粉末(A-8)を粉末X線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウム特性ピークと一致し、 $hkl(111)$ 面でのX線結晶子径は $17.1\text{ nm}$ であった。また粉末(A-8)のBET法による比表面積は $141\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は $5.9\text{ nm}$ であった。

上記と同じ炭酸セリウム水和物( $\text{CeO}_2$ に換算して50質量%を含有する。)5gを同様に $30\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 $100^\circ\text{C}$ までの焼成では $0.9$ リットル/分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$ を越える焼成からは、 $0.9$ リットル/分の空気を $93^\circ\text{C}$ の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比 $0.7$ の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から $350^\circ\text{C}$ に昇温した後、加湿したガスを止め、その後は $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で $770^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $770^\circ\text{C}$ で15時間保持した後、室温まで冷却し、粉末(B-8)2.5gを得た。

粉末(B-8)を粉末X線回折装置で測定したところ、酸化セリウムであることが判り、 $hkl(111)$ 面でのX線結晶子径は $35.1\text{ nm}$ であった。また粉末(B-8)の比表面積は $12.4\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は $67\text{ nm}$ であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末(B-8)の一次粒子径は $20$ ないし $50\text{ nm}$ であることが判った。

#### 比較例 4

実施例5と同じ炭酸セリウム水和物( $\text{CeO}_2$ に換算して50質量%を含有する。)5gを $30\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 $100^\circ\text{C}$ までの焼成では $0.9$ リットル/分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$ を越える焼成からは、 $0.9$ リットル/分の空気を $65^\circ\text{C}$ の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比 $0.2$ の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から $210^\circ\text{C}$ に昇温した後、加湿したガスを止め、この温度にて保持することなく室温まで冷却し、得られた粉末(C-4)をパイレックスガラス焼成管から取り出した。

粉末（C-4）を、粉末X線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウムの特徴ピークと一致し、 $hkl(111)$ 面でのX線結晶子径は $7.1\text{ nm}$ であった。また粉末（C-4）のガス吸着法による比表面積は $174\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は $4.8\text{ nm}$ であった。

上記の炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$ に換算して50質量%を含有する。）5gを同様に $30\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$ のバイレックスガラス焼成管に仕込み、 $100^\circ\text{C}$ までの焼成では $0.9$ リットル/分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$ を越える焼成からは、 $0.9$ リットル/分の空気を $65^\circ\text{C}$ の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比 $0.2$ の加湿した混合ガスをバイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から $210^\circ\text{C}$ に昇温した後、加湿したガスを止め、その後は $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で $350^\circ\text{C}$ に昇温し、 $350^\circ\text{C}$ で5時間保持後、更に $770^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $770^\circ\text{C}$ で15時間保持した後、室温まで冷却し、粉末（D-4） $2.5\text{ g}$ を得た。

粉末（D-4）を粉末X線回折装置で測定したところ、酸化セリウムであることが判り、 $hkl(111)$ 面でのX線結晶子径は $80.1\text{ nm}$ であった。また粉末（D-4）の比表面積は $3.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は $211\text{ nm}$ であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末（D-4）の一次粒子径は $20$ ないし $300\text{ nm}$ であり、粉末（D-4）は不均一であることが判った。

#### 実施例 9

実施例5と同じ炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$ に換算して50質量%を含有する。） $400\text{ g}$ を $20\text{ mm}\phi \times 600\text{ mm}$ のSUS製焼成管に仕込み、 $100^\circ\text{C}$ までの焼成では $5$ リットル/分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ\text{C}$ を越える焼成からは、 $5$ リットル/分の空気を $93^\circ\text{C}$ の温浴にバブリングさせることにより得られた、前記式IIにて計算した分圧比 $0.7$ の加湿した混合ガスをSUS製焼成管に導入し、 $30^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から $210^\circ\text{C}$ に昇温した後、前記の加湿した混合ガスを $5$ リットル/分の乾燥した空気に切り替え、 $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で $350^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $350^\circ\text{C}$ で5時間保持した後、更に $764^\circ\text{C}$ まで昇温し、 $764^\circ\text{C}$ で15時間保持した後、室温まで冷却し、粉末（B-9） $200\text{ g}$ を得た。

粉末（B-9）を粉末X線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウムの特性ピークと一致し、また粉末（B-9）のBET法による比表面積は  $14.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、BET法換算粒子径は  $58.6 \text{ nm}$  であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末（B-9）の一次粒子径は  $20$  ないし  $40 \text{ nm}$  であった。前述の操作を2回繰り返し、粉末（B-9）を合計  $400 \text{ g}$  得た。

半径  $7 \text{ cm}$  × 長さ  $21 \text{ cm}$  のポリエチレン製容器に  $1 \text{ mm}$  φ の部分安定化ジルコニアビーズ  $3.8 \text{ kg}$  を仕込み、更に、得られた酸化セリウム粉末（B-9） $380 \text{ g}$ 、純水  $760 \text{ g}$  及び  $10\%$  硝酸  $5.8 \text{ g}$  を仕込み、 $60 \text{ rpm}$  で4時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度  $20$  質量%、 $\text{pH } 5.5$ 、電気伝導度  $27 \mu\text{m}/\text{S}$  の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを  $300^\circ\text{C}$  で乾燥して得られた粉末のBET法換算粒子径は  $41 \text{ nm}$  であった。またレーザー回折法により測定した粉末（B-9）の粒子径は  $D_{10} = 79 \text{ nm}$ 、 $D_{50} = 285 \text{ nm}$ 、 $D_{90} = 1313 \text{ nm}$  であった。

#### 比較例 5

実施例5と同じ炭酸セリウム水和物（ $\text{CeO}_2$  に換算して  $50$  質量% を含有する。） $400 \text{ g}$  を  $20 \text{ mm}$  φ ×  $600 \text{ mm}$  のSUS製焼成管に仕込み、5リットル/分の加湿していない空気を導入しながら、 $120^\circ\text{C}/\text{時間}$  の昇温速度で  $350^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $350^\circ\text{C}$  で5時間保持した後、更に  $705^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $705^\circ\text{C}$  で15時間保持した後、室温まで冷却し、粉末（D-5） $200 \text{ g}$  を得た。

粉末（D-5）を粉末X線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウムの特性ピークと一致し、また粉末（D-5）のBET法による比表面積は  $22.7 \text{ m}^2/\text{g}$  で、BET法換算粒子径は  $65.6 \text{ nm}$  であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末（D-5）の一次粒子径は  $20$  ないし  $80 \text{ nm}$  であった。前述の操作を2回繰り返し、粉末（D-5）を合計  $400 \text{ g}$  得た。

半径  $7 \text{ cm}$  × 長さ  $21 \text{ cm}$  のポリエチレン製容器に  $1 \text{ mm}$  φ の部分安定化ジルコニアビーズ  $3.8 \text{ kg}$  を仕込み、更に、得られた酸化セリウム粉末（D-5） $380 \text{ g}$ 、純水  $760 \text{ g}$  及び  $10\%$  硝酸  $5.8 \text{ g}$  を仕込み、 $60 \text{ rpm}$  で4時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度  $20$  質量%、 $\text{pH } 5.5$ 、電気伝導度  $31 \mu\text{m}/\text{S}$  の水性酸化セリウムスラリーを得た。こ

のスラリーを 300℃で乾燥して得られた粉末の BET 法換算粒子径は 37 nm であった。またレーザー回折法により測定した粉末 (D-5) の粒子径は  $D_{10}=108\text{ nm}$ 、 $D_{50}=530\text{ nm}$ 、 $D_{90}=1564\text{ nm}$  であった。

#### 比較例 6

実施例 5 と同じ炭酸セリウム水和物 ( $\text{CeO}_2$  に換算して 50 質量% を含有する。) 400 g を 20 mm  $\phi$   $\times$  600 mm の SUS 製焼成管に仕込み、5 リットル/分の加湿していない空気を導入しながら、120℃/時間で 350℃まで昇温し、350℃で 5 時間保持した後、更に 764℃まで昇温し、764℃で 15 時間保持した後、室温まで冷却し、粉末 (D-6) 200 g を得た。

粉末 (D-6) を粉末 X 線回折装置で測定したところ、スペクトルのピークは酸化セリウムの特性ピークと一致し、また粉末 (D-6) の BET 法による比表面積は  $9.2\text{ m}^2/\text{g}$ 、BET 法換算粒子径は 90.7 nm であった。走査型電子顕微鏡による観察で、粉末 (D-6) の一次粒子径は 20 ないし 200 nm であった。前述の操作を 2 回繰り返し、粉末 (D-6) を合計 400 g 得た。

半径 7 cm  $\times$  長さ 21 cm のポリエチレン製容器に 1 mm  $\phi$  の部分安定化ジルコニアビーズ 3.8 kg を仕込み、更に、得られた酸化セリウム粉末 (D-6) 380 g、純水 760 g 及び 10% 硝酸 5.8 g を仕込み、60 rpm で 4 時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 質量%、pH 5.1、電気伝導度  $50\text{ }\mu\text{m}/\text{S}$  の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300℃で乾燥して得られた粉末の BET 法換算粒子径は 52.0 nm であった。またレーザー回折法により測定した粉末の粒子径は  $D_{10}=416\text{ nm}$ 、 $D_{50}=755\text{ nm}$ 、 $D_{90}=1346\text{ nm}$  であった。

半径 7 cm  $\times$  長さ 21 cm のポリエチレン製容器に 1 mm  $\phi$  の部分安定化ジルコニアビーズ 3.8 kg を仕込み、更に、得られた酸化セリウム粉末 (D-6) 380 g、純水 760 g 及び 10% 硝酸 5.8 g を仕込み、60 rpm で 7 時間 15 分粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 質量%、pH 5.1、電気伝導度  $50\text{ }\mu\text{m}/\text{S}$  の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300℃で乾燥して得られた粉末の BET 法換算粒子径は 42 nm であった。またレーザー回折法により測定した粉末の粒子径は  $D_{10}=65$

nm、 $D_{50}=135\text{ nm}$ 、 $D_{90}=666\text{ nm}$ であった。

(研磨液の調製及び研磨試験—その1)

実施例4及び比較例3で得られた水性酸化セリウムスラリーを純水で固形分濃度0.5質量%に希釈し、研磨液を調製した。

研磨試験は下記のように行った。

被加工物は、TEOS膜付き200mmシリコンウェハー(酸化膜10000Å)を使用した。ラップマスター(株)製の片面研磨機の定盤に発砲ポリウレタン製研磨布(商品名IC-1000溝付き)を貼り付け、これに基板の研磨面を対向させ、20kPaの荷重をかけて研磨した。

定盤回転数は毎分50回転であり、スラリー供給量200mL/分にて90秒間研磨した。

研磨の後、被加工物を取り出し、洗浄した後、残留パーティクル数及び残存酸化膜厚さから、研磨速度を算出した。

実施例4及び比較例3の、水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた研磨試験における研磨速度、残留パーティクル数の結果を表1に示す。

表1

研磨液の種類	研磨速度 (nm/分)	0.2μm以上の 残留パーティクル数 (個/ウェハー)	スクラッチ数
実施例4	76	11	少ない
比較例3	77	21	多い

表1から、実施例4の水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた場合と比較例3の水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた場合とを比較すると、BET法換算粒子径が均一な酸化セリウム粒子を含む実施例4の水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた場合の方が、残留パーティクル数及びスクラッチ数が少なく、優れた研磨特性が得られていることが判る

（研磨液の調製及び研磨試験－その２）

実施例 9 及び比較例 5 で得られた水性酸化セリウムスラリーを純水で固形分濃度 10 質量％に希釈し、研磨液を調製した。

研磨試験は下記のように行った。

被研磨物は、直径 100 mm の石英ガラスを使用した。テクノライズ（株）製片面研磨機の定盤に不織布タイプのポリウレタン製研磨布（商品名 S u b a 6 0 0、430 mmφ、ロデールニッタ（株）製）を貼り付け、これに基板の研磨面を対向させ、20 kPa の荷重をかけて研磨した。

定盤回転数は毎分 40 回転であり、スラリー供給量 10 mL / 分にて、10 分間研磨した。

研磨の後、被加工物を取り出し、洗浄した後、重量減から研磨速度を算出し、目視にて、被加工物の研磨された面ので欠陥を観察した。

実施例 9 及び比較例 5 の、水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた研磨試験における研磨速度、目視観察の結果を表 2 に示す。

表 2

研磨液 の 種類	B E T 法 換算粒子径 (nm)	レーザー回折法 粒子径 D <sub>50</sub> (nm)	研磨速度 (nm / 分)	目視観察
実施例 9	39	285	111	スクラッチなし
比較例 5	37	530	90	スクラッチ及び 欠陥あり

表 2 から、比較例 5 からの研磨液に含まれる酸化セリウム粒子は、B E T 法換算粒子径が小さいにも拘らず、レーザー回折法により測定した平均粒子径が大きいことが判る。このことは、比較例 5 からの研磨液に含まれる酸化セリウム粒子には、非常に粒子径が小さい粒子及び非常に粒子径が大きい粒子が含まれている

ことを意味する。このため、実施例 9 の水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた場合と比較例 5 の水性酸化セリウムスラリーから調製した研磨液を用いた場合とを比較すると、比較例 5 からの研磨液を用いた場合は、研磨速度が遅く、しかも目視観察で微小なスクラッチが認められた。一方、実施例 9 からの研磨液を用いた場合は、研磨速度が速く、研磨された面にスクラッチはなく、優れた研磨特性が得られているのが判る。

比較例 6 では、実施例 9 と同等の B E T 法換算粒子径の酸化セリウムを得るために 2 倍近い粉碎時間を必要とし、生産性が悪い。更に、比較例 6 の酸化セリウムの一次粒子径分布は広く、しかも 200 nm の大粒子が存在するため、研磨面の品質が悪くなるという不具合を生じさせる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の製造方法で得られた酸化セリウム粒子を含有する水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする各種基板の最終仕上げ用研磨剤として使用することができる。

## 請求の範囲

1. セリウム化合物を常温から昇温して400℃ないし1200℃の温度範囲まで加熱し酸化セリウム粒子を製造する方法であって、少なくとも2℃/時間ないし60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階を含む、酸化セリウム粒子の製造方法。
2. 前記の2℃/時間ないし60℃/時間の昇温速度からなる昇温段階が、常温から昇温して200℃ないし350℃の温度範囲に達するまで続けられる第1の昇温段階である、請求項1に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。
3. 前記の第1の昇温段階の後、2℃/時間ないし200℃/時間の昇温速度からなる第2の昇温段階にて400℃ないし1200℃の温度範囲まで加熱する、請求項2に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。
4. 400℃ないし1200℃の温度範囲に達した後、その温度で10分ないし240時間保持する、請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。
5. 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の方法に基づきセラミックス製容器内で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末であって、該容器内の該粉末の表層部と内部の酸化セリウム粒子の、BET法による比表面積値から換算したBET法換算粒子径の差が、該容器内の該粉末全体の酸化セリウム粒子のBET法換算粒子径の平均値に対し20%以内にある酸化セリウム粉末。
6. 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の方法に基づき複数のセラミックス製容器内で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末であって、該容器内の酸化セリウム粒子において、BET法による比表面積値から換算したBET法換算粒子径の標準偏差と、BET法換算粒子径の平均値とが、次式I:

$$\left[ \frac{(\text{標準偏差})}{(\text{平均値})} \right] \times 100 \quad (I)$$

〔式中、(標準偏差)はBET法換算粒子径の標準偏差を表わし、そして(平均値)はBET法換算粒子径の平均値を表わす。〕にて計算した値で3ないし10の範囲にある酸化セリウム粉末。

7. セリウム化合物を常温から昇温して400℃ないし1200℃の温度範囲ま



で加熱し酸化セリウム粒子を製造する方法であって、昇温過程において、加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する酸化セリウム粒子の製造方法。

8. 前記の加湿したガス中の水蒸気が次式II:

$$H_2O_p / (H_2O_p + \text{ガス}_p) \quad (II)$$

(式中、 $H_2O_p$  は水蒸気分圧を表わし、そして $\text{ガス}_p$  はガス分圧を表わす。)にて計算した分圧比で0.5ないし0.8の値を有する請求項7に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

9. 前記ガスが酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気である請求項7又は請求項8に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

10. 前記の加湿したガスの供給が、100℃以上の温度にて開始され、200℃ないし350℃の温度範囲に達するまで続けられる請求項7ないし請求項9のいずれか1項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

11. セリウム化合物が炭酸セリウム水和物である請求項7ないし請求項10のいずれか1項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

12. 請求項7ないし請求項11のいずれか1項に記載の方法に基づき雰囲気調整型焼成炉で製造した酸化セリウム粒子からなる酸化セリウム粉末であって、レーザー回折法により測定した該粉末の粒子径の値が次式III:

$$(D_{50} - D_{10}) / (D_{90} - D_{50}) \quad (III)$$

(式中、

$D_{10}$  は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の10%であることを意味する粒子径を表わし、

$D_{50}$  は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の50%であることを意味する粒子径を表わし、

$D_{90}$  は、この粒子径以下の粒子数が全粒子数の90%であることを意味する粒子径を表わす。)にて計算した比の値で0.1ないし0.3となる酸化セリウム粉末。

13. シリカを主成分とする基板の研磨に使用するための、請求項1ないし請求項4及び請求項7ないし請求項11のいずれか1項に記載の方法で製造した酸化セリウム粒子を含む水性酸化セリウムスラリー。

14. シリカを主成分とする基板の研磨が、水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離又はガラス製ハードディスク基板の研磨である請求項13に記載の水性酸化セリウムスラリー。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13754

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01F17/00, C09K3/14, B24B37/00, H01L221/304

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01F17/00, C09K3/14, B24B37/00, H01L221/304

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CA (STN), JOIS (JSTPlus)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-81932 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 March, 1995 (28.03.95), Claim 1 (Family: none)	7, 11-14
A	US 5994260 A (PHODIA CHIMIE), 30 November, 1999 (30.11.99), Full text & WO 97/20772 A1 & JP 11-501898 A Full text & FR 2741869 A & EP 865412 A1 & CA 2238882 A & NO 982534 A	1-14
A	JP 5-105428 A (Santoku Metal Industry Co., Ltd.), 27 April, 1993 (27.04.93), Claims (Family: none)	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 January, 2004 (26.01.04)

Date of mailing of the international search report  
10 February, 2004 (10.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13754

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-106990 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Par. No. [0017] (Family: none)	5,6,12-14
X	EP 939431 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 09 January, 1999 (09.01.99), Claims & JP 10-152673 A Claims & WO 98/14987 A1 & AU 4323197 A & CN 1235698 A & US 6221118 B1 & RU 2178599 C	5,6,12-14
A	EP 1201607 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.), 02 May, 2002 (02.05.02), Claims & WO 00/73211 A1 Claims	1-14
A	IVANOV E.N. et al., Effect of the heat treatment of cerium carbonate on the microstructure and polishing capacity of cerium dioxide, Tsvetn., Met., 1989, Vol.5, pages 80 to 83 (Russ.), Columbus, OH, USA.: Chemical abstracts, Vol.111, No.16, 16 October, 1989 (16.10.89), page 157, column 2, the abstract No.136865d.	1-14
A	SAVIN V.D. et al., Thermochemical studies of decomposition of cerium carbonate, Zh, Fiz.Khim. 1985, Vol.59, No.3, pages 571 to 575 (Russ.), Columbus, OH, USA: Chemical abstracts, Vol.102, No.22, 03 June, 1985 (03.06.85), page 799, column 2, the abstract No.196917w.	1-14

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01F17/00, C09K3/14, B24B37/00,  
H01L221/304

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01F17/00, C09K3/14, B24B37/00,  
H01L221/304

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN), JOIS (JSTPlus)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-81932 A(昭和電工株式会社)1995. 03. 28, 請求項1 (ファミリーなし)	7, 11-14
A	US 5994260 A(RHODIA CHIMIE)1999. 11. 30, 全文 & WO 97/20772 A1 & JP 11-501898 A 全文 & FR 2741869 A & EP 865412 A1 & CA 2238882 A & NO 982534 A	1-14
A	JP 5-105428 A(三徳金属工業株式会社)1993. 04. 27, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

安齋美佐子

4 G

9439

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-106990 A(日立化成工業株式会社)1998.04.24, 【0017】 (ファミリ-なし)	5, 6, 12-14
X	EP 939431 A1(HITACHI CHEMICAL CO. LTD.)1999.01.09, 特許請求の範囲 & JP 10-152673 A 特許請求の範囲 & WO 98/14987 A1 & AU 4323197 A & CN 1235698 A & US 6221118 B1 & RU 2178599 C	5, 6, 12-14
A	EP 1201607 A1(HITACHI CHEMICAL CO. LTD.)2002.05.02, 特許請求の範囲 & WO 00/73211 A1 特許請求の範囲	1-14
A	IVANOV E.N., et al, Effect of the heat treatment of cerium carbonate on the microstructure and polishing capacity of cerium dioxide, Tsvetn. Met., 1989, vol.5, p.80-83 (Russ.), Columbus, OH, USA: Chemical abstracts, Vol. 111, No. 16, 1989.10.16, p.157, column 2, the abstract No. 136865d.	1-14
A	SAVIN V.D., et al, Thermochemical studies of decomposition of cerium carbonate, Zh. Fiz. Khim., 1985, vol.59, no.3, p.571-575 (Russ.), Columbus, OH, USA: Chemical abstracts, Vol. 102, No. 22, 1985.06.03, p.799, column 2, the abstract No. 196917w.	1-14